# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-211254

(43) Date of publication of application: 29.07.2003

(51)Int.CI.

7/02 C08F283/01 C08F299/02 C08G 59/20

(21)Application number: 2002-008518

(71)Applicant: SHONAN DESIGN KK

(22) Date of filing:

17.01.2002

(72)Inventor: MATSUOKA YASUHIKO

KITA TARO

MATSUMURA MINORU

**ABE MINORU** 

SUZUKI HIDEKAZU TANAKA MASAYUKI

**FUJII MASATO** KAMATA KAZUKI

SAITO AKIO

KIKUCHIHARA MASATO

# (54) PRECISION CASTING METHOD AND PRECISION CAST PRODUCT PRODUCED WITH THIS PRECISION CASTING METHOD

# (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problems of a conventional wax pattern and to provide a resin pattern having good losing characteristics and high forming precision. SOLUTION: In precision casting with a lost wax method, the resin pattern is used instead of the wax pattern. This resin pattern is formed by hardening reaction hardening resin liquid (B) containing 10 to 40 wt.% liquid plasticizer (A) within 5 min pot life at a room temperature. Further, the hardness at 80°C is in a range of 30 to 60 Shore D hardness.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of

!

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3637444

[Date of registration]

21.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-211254 (P2003-211254A)

(43)公開日 平成15年7月29日(2003.7.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup> B 2 2 C 7/02	戲別記号	FI	テーマコード(参考)
B 2 2 C 7/02			1-17-1 (45-43)
	101	B 2 2 C 7/02	101 4E093
C08F 283/01		C 0 8 F 283/01	4 J 0 2 7
299/02		299/02	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	
		審査請求 未請求 請求項の	数9 OL (全 25 頁)
(21)出願番号	特願2002-8518(P2002-8518)	(71)出願人 396015666 湘南デザイン株3	<b>式会社</b>
(22) 出版 日	平成14年1月17日(2002.1.17)		市橋本台3丁目11番10号
/	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	(72)発明者 松岡 康彦	
		神奈川県相模原	市橋本台3丁目11番10号
		湘南デザイン株式	式会社内
		(72)発明者 北 太郎	
		神奈川県相模原	市橋本台3丁目11番10号
		湘南デザイン株式	式会社内
		(74)代理人 100069073	
		弁理士 大賃 利	知保 (外1名)
			最終頁に統<

(54) 【発明の名称】 精密鋳造法及び該精密鋳造法によって製造された精密鋳造品。

## (57)【要約】

【課題】 この発明は、従来のロウ模型の問題点を解決すると共に、消失性能が良好であり且つ成形精度の高い 樹脂模型を提供することにある。

【解決手段】 ロストワックス法による精密鋳造法において、ロウ模型の代わりに樹脂模型を用いると共に、この樹脂模型は、常温で液状の可塑剤(A)を10~40 重量%含有する反応硬化性樹脂液(B)を可使時間5分以内で硬化させて形成される。また、80℃での硬度が、ショアーD硬度で30~60の範囲内とする。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロストワックス法による精密鋳造法において、

ロウ模型の代わりに樹脂模型を用いると共に、

該樹脂模型は、常温で液状の可塑剤(A)を10〜40 重量%含有する反応硬化性樹脂液(B)を可使時間5分

 $-(CH_2CHO)n-$ 

| R

で示されるポリエーテル鎖を5~35重量%含有することを特徴とする請求項1記載の精密鋳造法。

【請求項3】 前記反応硬化性樹脂液(B)は、光によって硬化する光硬化性樹脂液であることを特徴とする請求項1又は2記載の精密鋳造法。

【請求項4】 前記反応硬化性樹脂液(B)は、熱によって硬化する熱硬化性樹脂液であることを特徴とする請求項1又は2記載の精密鋳造法。

【請求項5】 前記反応硬化性樹脂液(B)の可使時間は、可塑剤(A)が相分離ミクロ分散可能な時間に設定されることを特徴とする請求項1~4のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項6】 前記反応硬化性樹脂液(B)が硬化した 樹脂模型は、80℃での硬度が、ショアーD硬度で30 ~60の範囲内とすることを特徴とする請求項1~5の いずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項7】 前記反応硬化性樹脂液(B)は、中空バルーンを1-10重量%含有することを特徴とする請求項1~6のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項8】 前記反応硬化性樹脂液(B)は、炭素粉を1-10重量%含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか一つに記載の精密鋳造法によって製造された精密鋳造品。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明が属する技術分野】本発明はロストワックス法による精密鋳造方法に関するものである。本発明はロストワックス法で用いられるロウ模型の欠点を樹脂模型にて根本的に改善しようとするものである。

## [0002]

【従来の技術】以下、従来技術として、先ずロストワックス法による精密鋳造法について説明する。

【0003】ロストワックス法とは、ロウ模型多量生産用金型に溶融したロウ成分を流し込み、冷却後脱型することによって鋳造物製品と同じ形状のロウ模型を製作する;ロウ模型の表面を耐火物で塗り固め、加熱してロウ模型を溶融流出せしめ、高温焼成にて完全に燃やし切り、空洞化した鋳型を製作する;その鋳型に溶融した合金を注湯し、冷却固化後、鋳型を砕いて鋳造物を取り出

以内で硬化させて形成されることを特徴とする精密鋳造法。

【請求項2】 前記反応硬化性樹脂液(B)が、化学構造式

【化1】

R: Hor CH<sub>3</sub>

n : 1-50

す;と言った製造工程を経るものである。

【0004】さらに詳しく説明すると、このロウ成分を金型に射出成形してロウ模型を製作するが、射出温度・射出圧力・射出圧力保持時間・冷却脱型温度等を適当に制御することによって一定品質のロウ模型を生産することができる。こうして製作されたロウ模型は一定温度の恒温室にて保管され、極力寸法精度の保持に注意を払わなければならない。そして、このロウ模型には、別途に作成した湯口模型がロウ付けによって一体に組み立てられる。組み立てられた模型全体は、ツリーと称せられている。このツリーの形状はそのまま湯口系方案となるので、その設計に当たっては溶融金属の性質、鋳物の大きさ形状、鋳造条件、ツリーからの切断性等多くの因子を考慮して設計されなければならない。

【0005】こうして製作されたツリーはコーテイングスラリーへの浸漬・乾燥を繰り返して層状にコーテイングされる。詳しく説明すると、このコーテイングスラリーに用いられるバインダーとしては、コロイダルシリカ、エチルシリケート、ハイブリッド等があり、これらのバインダーにフイラーとして耐火物微粉末を配合して、前述したスラリーが形成される。そして、こうして形成されたスラリーに、ロウ模型を浸漬し引き上げ後スタッコ粒を振りかけて乾燥させる。尚、前記スタッコ粒としてはジルコサイドやモロカイト粒が使用される。こうした操作を数回繰り返すことによってコーテイング作業が完了する。

【0006】次にオートクレーブ中において、120-150℃にて鋳型よりロウ模型を溶出せしめる。これを脱ロウと称している。この脱ロウの終わったシエル鋳型は、付着したロウや不完全燃焼のカーボン粉が取り除かれ、鋳型の強度を高めるために700-1000℃の高温焼成炉内において段階ごとに昇温され焼成される。こうして製作された鋳型へ溶融合金が鋳込まれ、冷却後ノックアウトマシンで鋳型を崩壊し、鋳物を取り出して湯道・せき等を切断除去し、ブラストにて付着残留耐火物が除去される。補修可能の部位は溶接にて補修し、グラインダーにて仕上げ後熱処理され鋳物合金の製品となる。

【0007】以上説明したロストワックス法に用いられる焼失模型については各種各様な研究開発が成されてき

た。まず、焼失模型として使用されるロウ模型のロウ成 分としてはパラフイン、ロジン、カルナバワックス、テ レフタル酸の配合物が一般的である。ロウ成分について は鋳造便覧(日本鋳物協会編集)に詳細が記載されてい る。また最近では、特開平5-38549号で、ロウ成 分にメラミン粉体を配合したロウ成分の有効性が報告さ れている。ロウ成分が高温溶融し脱ロウし易い特性をキ ープする限り、ロウ模型の機械的強度物性を向上せしめ るには限界があると考えられる。焼失模型として、合成 樹脂とロウ模型を積層合体させた方式が報告されて来 た。特開平5-23791号はワックス表面に合成樹脂 膜を形成させた焼失模型ある。特開平5-329174 号は歯用綴模型を加熱溶融樹脂で製作し、焼失模型とし たものである。特開平7-9084号は光硬化性樹脂シ ートにロストワックス台を積層した模型である。特開平 7-299542号は綿糸や合成材料からなる刺繍模型 にワックス・プラスチック材料・を塗布した焼失模型で ある。特開平7-47443号は光硬化性樹脂模型とか 熱溶解樹脂積層模型を金型に挿入しロストワックスを射 出成形した焼失模型である。特開2000-26318 6号は紫外線硬化樹脂模型にロストワックス台を積層し た焼失模型である。このように、焼失模型の一部または 全体に合成樹脂が用いられるように成ってきたが、これ は主にロウ模型の形状保持性向上、簡便な模型製作を狙 ったものである。すなわち、造形工法のデジタル化が発 達し、それに伴って光硬化樹脂や熱可塑性樹脂の造形へ の応用が進展した産物である。

【0008】このように、合成樹脂にて模型を製作し焼失模型として利用することは公知である。また、技術的に薄く小さい樹脂模型の場合には焼失模型として適応できる可能性はあるが、現実には樹脂模型は、精密鋳造業界では焼失模型として使用されていない。これは脱ロウエ程にて簡単に流失し難いこと、焼成工程にて燃焼しにくく残留灰分が多いためである。さらに、焼失模型に最も適応できる樹脂組成について検討・実用化した報告がないのが現状である。

【0009】一方、樹脂模型を製作するための材料及び 工法の従来技術について以下に説明する。

【0010】樹脂模型を製作する従来技術は多種多様に存在する。基本となるのは木材やプラスチックの板棒を切削加工・接着加工にて製作する工法である。

【0011】鋳造模型を製作する木型業界では、寸法精度が良好な乾燥したホウの木、姫小松が好んで使用されている。模型製作時には木材の方向性を打ち消し歪みを回避するために、木材の方向性を交互に組み合わせることによって経日変化に対して精度の高い木型模型が製作されている。

【0012】プラスチック模型を製作するデザインモデル業界ではベークライト・アクリル・PP・塩化ビニール等の板棒を切削加工・接着加工にて製作される。最近

では、マイクロ樹脂バルーンをウレタン樹脂で固めた寸法精度・切削加工性に優れたケミカルウッドが多用され、CAD/CAMの急速な発達によって図面ではなくデータで模型形状を受注し、NCマシンで方向性の無いケミカルウッドを切削加工してケミカルウッドの模型を製作するようにになってきた。

【0013】また、CADデータで模型形状を受注しコンピユータ制御した光線を硬化性樹脂に照射してドーナツ状態の樹脂硬化円盤を順次積み重ね3次元樹脂模型とする光造形法が普及して来た。この光造形法は切削加工無しにて中空3次元造形物がマシンで製作できる点に最大の特徴がある。

【0014】このようにして作成された1個の精密模型をマスターモデルとし、石膏反転とか樹脂反転にて石膏型・樹脂型を製作し、液状樹脂を注型・硬化せしめて樹脂模型を複製することにて複数個の樹脂模型を製作することができる。注型用液状樹脂としてはウレタン樹脂・エポキシ樹脂・不飽和ポリエステル樹脂・アクリル樹脂等が使用されている。要求される樹脂模型の性能を考慮し、樹脂材料が選択されるものである。

【0015】また、樹脂模型が製品として多量製造する場合には上記のような試作模型製作工法ではなく量産製作工法となる。すなわち、溶融させた熱可塑性樹脂を高温高圧にて金型へ謝出し冷却固化後脱型するインジェクション工法となる。2液反応性液状樹脂を金型へ謝出し、金型内部で重合反応起こさせながら硬化させるRIM法も非常に有力な工法と成り、短期大量生産工法として工業化されている。

## [0016]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ロストワックス法にて精密鋳造品を製作する場合、焼失模型はロウ成分からなるロウ模型であるため、このロウ成分が高温時溶融流失しやすく、鋳型高温焼成工程にて燃焼焼失する性能に優れていると言った特徴を有するものの、近年精密鋳造物が複雑構造を呈するようになり、また厳しい寸法精度を要求される様になって来たことから、色々な課題が発生しており、ロウ模型では対応できない場合も発生しているのが現状である。

【0017】具体的には、これらロウ模型は、①ロウ模型はエッジが出にくい、②細いリブが立ちにくい、③細いリブは折れやすい、②肉薄部位は脱型時細心の注意を持って脱型しなければならない、⑤1mm以下とあまりにも薄い部位を持つロウ模型は製作に技術的限界が存在する等の問題点を有する。さらにまた、製作したロウ模型は表面硬度が低いため、傷つきやすい、寸法精度が甘い、持ち運び時落下衝撃にて損傷する、作成したロウ模型は夏場条件で形状変化を起こしやすいため、恒温室にて保存せねばならない等の問題点もあり、また、夏場、ロウ模型を移動する時は、細心の注意を払わなければならないという問題点もある。これらは、ロウ成分が比較

的低分子の有機物であり、80℃程度で軟化するという口ウ成分特有の特徴に起因するものである。このような口ウ成分の特徴に起因する課題を改善するために、ロウ成分の組成変更による改善研究がなされているが、ロウ成分が常温よりやや高い温度での低融点有機物であり、常温にて結晶化・固体化しているものであるがために、根本的に課題の解決には至っていないのが現状である。また焼失模型に樹脂模型が使用された例は数多く存在するが、焼失模型に適する樹脂組成を検討した報告は見当らない。

【0018】したがって、本発明は、精密鋳造に用いられる焼失模型として如何なる樹脂組成が最適であるのかを追求し、限定された範囲内の樹脂組成が焼失模型として有効であることを提唱するものである。ロウ模型の欠点である強度不足は樹脂模型とする事によって確実に改善される。しかしながら、樹脂模型が迅速に製作されなければ経済性が伴わないことも明らかである。また、最初から樹脂模型が大量生産に結びつくものではないが故

- (CH<sub>2</sub>CHO) n-

l R

で示されるポリエーテル鎖を5~35重量%含有することにある。

【0022】また、前記反応硬化性樹脂液(B)は、光によって硬化する光硬化性樹脂液であることが望ましい。具体的には、光硬化性アクリル樹脂液又は光硬化性エポキシ樹脂液である。

【0023】さらに、前記反応硬化性樹脂液(B)は、 熱によって硬化する熱硬化性樹脂液であっても良い。具 体的には、熱硬化性ポリエステル樹脂液、熱硬化性アク リル樹脂液、熱硬化性ウレタン樹脂液、又は熱硬化性エ ポキシ樹脂液である。

【0024】さらにまた、前記反応硬化性樹脂液(B)の可使時間は、可塑剤(A)が相分離ミクロ分散可能な時間に設定されることが望ましい。

【0025】また、前記反応硬化性樹脂液(B)が硬化した樹脂模型は、80℃での硬度が、ショアーD硬度で30~60の範囲内とすることが望ましい。この範囲内の硬度に設定することによって、細かい部分の成形を精度良く行うことができる。さらに、前記反応硬化性樹脂液(B)は、中空バルーンを1-10重量%含有することが望ましく、また、炭素紛を1-10重量%含有することが望ましい。

【0026】さらにまた、前記樹脂液組成物は、ロストワックス法による精密鋳造法における焼失模型を形成するのに適している。

【0027】また、この樹脂液組成物からなる焼失模型を用いることによって、精密模型の形成を容易に且つ大量に製造することが可能となるものである。

に、少量他品種の樹脂模型を迅速に生産できることが工業化上重要である。そこで、金型・熱可塑性樹脂を用いたインジェクション方式ではなく、急速硬化する反応硬化性樹脂において、焼失模型としての樹脂組成の検討を積み重ねた。

【0019】これによって、この発明は、従来のロウ模型の問題点を解決すると共に、焼失性能が良好であり且つ成形精度の高い樹脂模型を提供することにある。

#### [0020]

【課題を解決するための手段】したがって、この発明は、ロストワックス法による精密鋳造法において、ロウ模型の代わりに樹脂模型を用いると共に、該樹脂模型は、常温で液状の可塑剤(A)を10~40重量%含有する反応硬化性樹脂液(B)を可使時間5分以内で硬化させて形成されることにある。

【0021】また、前記反応硬化性樹脂液(B)が、化学構造式

【化2】

R: Hor CH3

n : 1-50

#### [0028]

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について説明する。

【0029】本発明に使用する可塑剤(A)は、化学反 応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視でき る化合物で室温において液状のものが好ましい。可塑剤 (A) としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑 剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的 には、エステル系可塑剤としては、ジオクチルアジペー ト(DOA)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブ チルフタレート (DBP) が代表的である。その他、酢 酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息 香酸イソペンチル、エチレングリコール安息香酸ジエス テル、ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、プ ロピレングリコール安息香酸ジエステル、ポリプロピレ ングリコール安息香酸ジエステル、エチレングリコール ジオリエート、ポリエチレングリコールジオリエート、 プロピレングリコールジオリエート、ポリプロピレング リコールジオリエート等が挙げられる。エーテル系可塑 剤としては、エチレングリコールブチルエーテル、エチ レングリコールジフエニルエーテル、ジエチレングリコ ールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエ チルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテ ル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテル、ジエ チレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリ コールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメ チルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテ ル、トロエチレングリコールジブチルエーテル、テトラ

エチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレン グリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテル エステル系としては、エチレングリコールモノブチルエ ーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエ ーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエ ーテルアセテート、ジエチテングリコーリモノフエニル エーテルアセテート等が挙げられる。

【0030】尚、本発明に使用する可塑剤(A)においては、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温にて液状のものが好ましいと説明したように、樹脂系の化学反応に関与しない官能基を持つ化合物は可塑剤(A)と同様な作用をする物であることから、本発明に記載された可塑剤(A)に含まれるものである。例を挙げて説明すると、アクリルモノマーやアクリルオリゴマーをラジカル重合にてアクリル樹脂となす場合、分子末端に水酸基を持つポリエチレン

- (CH<sub>2</sub>CHO) n-

l R

【0033】このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、この可塑剤(A)は、ポリエーテル鎖を最大80%

【0034】次いで、本発明に使用される反応硬化性樹脂液(B)について説明する。

含有することが望ましい。

【0035】まず光にて急速硬化するアクリル樹脂液に ついて説明する。この光で急速硬化するアクリル樹脂液 は、アクリルモノマー・アクリルオリゴマーを主体に共 重合性二重結合を有する化合物に光重合開始剤を配合し て成るものである。例えば、アクリルモノマー・オリゴ マーとしては、メチルアクリレート・エチルアクリレー ト・ブチルアクリレート・2-エチルヘキシルアクリレ ート・メチルメタアクリレート・エチルメタアクリレー ト・ブチルメタアクリレート・2-エチルヘキシルメタ アクリレート・エチレングリコールモノアクリレート・ エチレングリコールモノメタアクリレート・ジエチレン グリコールモノアクリレート・ジエチレングリコールモ ノメタアクリレート・トリエチレングリコールモノアク リレート・トリエチレングリコールモノメタアクリレー ト・ポリエチレングリコールモノアクリレート・ポリエ チレングリコールモノアクリレート・プロピレングリコ ールモノアクリレート・プロピレングリコールモノメタ アクリレート・ジプロピレングリコールモノアクリレー ト・ジプロピレングリコールモノメタアクリレート・ト リエチレングリコールモノアクリレート・トリエチレン グリコールモノメタアクリレート・トリプロピレングリ コールモノアクリレート・トリプロピレングリコールモ ノメタアクリレート・ポリプロピレングリコールモノア クリレート・ポリプロピレングリコールモノメタアクリ

グリコール類やポリプロピレングリコール類は、アクリルのラジカル重合には関与せず、硬化したアクリル樹脂の中に包含されることになる。また、エポキシ化合物のカチオン重合については、カチオン触媒の溶解を助けるためにポリエチレングリコール類やポリプロピレングリコール類やポリプロピレングリコール類やポリプロピレングリコール類やポリプロピレングリコール類は、分子末端に活性水素を有する水酸基を持つが、エポキシドのカチオン重合には関与せず、硬化したエポキシ樹脂に包含されることになる。このような場合においても、一種の可塑剤であると解釈し、本発明の可塑剤に含めるものとする。【0031】また、可塑剤(A)は下記する化学構造式にて示されるポリエーテル鎖を含有するものが好まし

【0032】

R: Hor CH<sub>3</sub>

n : 1 - 50

レート・多糖類のエチレンオキサイド付加物のアクリレートやメタアクリレート、多糖類のプロピレンオキサイド付加物のアクリレートやメタアクリレート、エチレングリコール類のモノアクリレートやモノメタアクリレートの末端水酸基をポリイソシアネートでジョイントしたウレタンアクリレート類・プロピレングリコール類のモノアクリレートやモノメタアクリレートの末端水酸基をポリイソシアネートでジョイントしたウレタンアクリレート類等が挙げられる。これらアクリルモノマー・オリゴマーは各種配合されて、3次元網目構造と成るように設計される。

【0036】前記光重合開始剤は、光エネルギーを照射 することによってラジカルを発生し、アクリルモノマー やアクリルオリゴマーの二重結合をラジカル重合させる ものである。光重合開始剤としては、アセトフエノン 類、ベンゾイン類、ベンジル類、ベンゾフエノン類、ベ ンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキ サントン類等が挙げられる。具体的には、アセトフエノ ン類としては、2,2-ジエトキシアセトフエノン・2 -ヒドロキシメチルー1-フエニルプロパン-1-オン ・4-イソプロピルー2-ヒドロキシー2-メチループ ロピオフエノン・2-ヒドロキシ-2-メチループロピ オフエノン・pージメチルアミノアセトフエノン・pー tert-ブチルジクロロアセトフエノン・p-ter tーブチルトリクロロアセトフエノンが挙げられる。前 記ベンゾイン類としては、ベンゾイン・ベンゾインメチ ルエーテル・ベンゾイン- n-プロピルエーテル・ベン ゾイン-n-プロピルエーテル・ベンゾインイソプロピ ルエーテル・ベンゾインブチルエーテルが挙げられる。 また、前記ベンジル類としては、ベンジル・ベンジルメ

チルケタール・ベンジルー β - メトキシエチルアセタール・1 - ヒドロキシシクロッヘキシルフエニルケトンが挙げられる。さらに、前記ベンゾフエノン類としては、ベンゾフエノン・ o - ベンゾイル安息香酸メチル・ミヘラーズケトン・44 - ジシクロベンゾフエノン等が挙げられる。チオキサントン類としては、チオキサントン・2 - メチルチオキサントン・2 - エチルチオキサントン・2 - イソプロピルチオキサントン・2 - クロロチオキサントン・2、4 - ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

【0037】光で急速硬化するエポキシ樹脂液は、エポ キシ基を含有する化合物に光カチオン重合開始剤を配合 して成るものである。尚、エポキシ基を含有する化合物 としては、芳香族エポキシ化合物・脂環族エポキシ化合 物・グリシジルアミン系エポキシ化合物・オキタセン化 合物が挙げられる。また、例えば、前記芳香族エポキシ 化合物は、ビスフエノールAやビスフエノールF等のビ スフエノール類、それらのアルキレンオキサイド付加体 ・カプロラクトン付加体とエピクロルヒドリンとの反応 にて製造されるグリシジルエーテル化合物、及びノボラ ックエポキシである。具体的には、ビスフエノールAジ グリシジルエーテル、ビスフエノールFジグリシジルエ ーテル、ビスフエノールAエチレンオキサイド付加物の ジグリシジルエーテル、ビスフエノールAプロピレンオ キサイド付加物のジグリシジルエーテル、ビスフエノー ルFエチレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテ ル、ビスフエノールFプロピレンオキサイド付加物のジ グリシジルエーテル、ピスフエノールAに $\epsilon$  -カプロラ クトン付加物のジグリシジルエーテル、ビスフエノール Fにε-カプロラクトン付加物のジグリシジルエーテ ル、及びフエノールノボラックエポキシなどが挙げられ る。脂環族エポキシ化合物としては、シクロヘキセンオ キサイド基やソクロペンテンオキサイド基を有するもの であり、パラ(2,3エポキシシクロペンチル)-フエ ニルグリシジルエーテル、(2,3-エポキシー6-メ チルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポ キシシクリヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘ キサンカルボキシレート、エチレングリコールのジ (3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、 また水添ビスフエノールAや水添ビスフエノールFのジ グリシジルエーテル等が挙げられる。グリシジルアミン 系エポキシ化合物としては、芳香族アミンとエピクロル ヒドリンから成るNNージグリシジルアニリン、テトラ グリシジルアミノジフエニルメタン、トリグリシジルパ ラアミノフエノール、テトラグリシジルキシリレンジア ミン等が挙げられる。また、反応性希釈剤として分子中 に1個のエポキシ基を含有する単官能エポキシも使用さ れる。例えば、芳香族1価アルコール、フエノール類、 又はそれらのアルキレンオキサイド付加物、カプロラク トン付加物の誘導体とエピクロルヒドリンとの反応によ

って製造だれるグリシジルエーテル、あるいは分子内に 1個のシクロヘキセン、シクロペンテン環を有する化合 物を過酸化水素や過酢酸などの適当な酸化剤でエポキシ 化することにて得られるモノシクロヘキセンオキサイ ド、モノシクロペンテンオキサイド含有化合物のような モノ脂環属エポキシ、脂肪族長鎖1塩基酸のモノグリシ ジルエステル等である。また、エポキシと類似化学構造 を有するオキセタン化合物も有効である。このオキセタ ン化合物は、オキセタン環を分子内に1個以上有する化 合物であり、例えば特開平8-277385号公報に記 載されている化合物等を挙げることができる。市場では 東亜合成化学工業(株)製のOXA・HOX・PHO・ DOX·XDO等が挙げられ、2官能オキセタン化合物 であるDOXやXDOが好ましい。これら多官能エポキ シ、オキセタン化合物は各種が配合され、場合によって は単官能エポキシを反応性希釈剤として組み合わせら れ、3次元網目構造と成るように設計される。

【0038】光カチオン重合開始剤は、光エネルギーを照射することによってカチオンを発生し、エボキシやオキセタンをカチオン重合させるものである。光カチオン重合開始剤には、オニウム塩類が一般的に使用される。オニウム塩類としては、アリールジアゾニウム塩類、ジアリールヨードニウム塩類、スルホニウム塩類等がある。具体的には、特開昭50-151996号公報記載のハロニウム塩、特開昭49-17040号公報記載の芳香族ジアゾニウム塩、特開昭56-149402号公報記載のオキソスルホミウム塩、特開昭50-151996号公報、特開昭52-30899号公報記載の芳香族オニウム塩、鉄/アレン錯体なども有効である。

【0039】次いで、熱にて急速硬化するポリエステル 樹脂液、アクリル樹脂液、ウレタン樹脂液、エポキシ樹 脂液について説明する。

【0040】熱にて急速硬化するポリエステル樹脂液 は、不飽和二重結合を有するポリエステル(不飽和ポリ エステルと称されている)とビニルモノマーから成る樹 脂液とから成るものである。前記不飽和ポリエステル は、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン 酸、のごとき不飽和二塩基酸と低分子ジオールであるエ チレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレン グリコール、ジプロピレングリコール等とのエステル化 にて得られるものである。不飽和二塩基酸と低分子ジオ ールの反応モル比を調整しエステル化の度合いを調整す ることによって、分子量の調整、不飽和二重結合含有量 の調整、末端官能基であるカルボン酸の調整を行い、各 種の不飽和ポリエステルが製造される。ビニルモノマー は、分子内に二重結合を有した重合性単量体であり、ス チレン・ビニルトルエンなどが挙げられる。不飽和ポリ エステルは、分子内に二重結合を持つエステル系オリゴ マーであると言えるものであり、ビニルモノマーは反応 性希釈剤とも言えるものである。

【0041】不飽和ポリエステルとビニルモノマーから成るポリエステル樹脂液を硬化させる硬化触媒としては、一般に過酸化物が使用され、ベンゾイルパーオキサイド・メチルエチルケトンパーオキサイド・シクロヘキサノンパーオキサイド・ジーセーブチルパーオキサイド・クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。過酸化物は熱にて分解しやすくラジカルを発生する。このラジカルによって不飽和ポリエステルの二重結合やビニルモノマーの二重結合がラジカル連鎖重合を起こすものである。これら過酸化物は通常可塑剤(A)と安定剤が配合され、硬化剤ペーストとして市販されている。

【0042】使用時において、ポリエステル樹脂液成分に硬化剤ペーストを使用直前に少量混合して使用される。硬化剤ペーストの有効成分である硬化触媒つまり過酸化物の熱分解の速さを調整するものが硬化促進剤であり、硬化促進剤としてジメチルアニリンに代表されるアミン類とか、ナフテン酸コバルトに代表される金属石鹸が使用される。硬化促進剤は通常ポリエステル樹脂液成分に前もって適量配合されるものである。

【0043】このように設計されたポリエステル樹脂は 2液混合後、硬化触媒と硬化促進剤のバランスを取った 過酸化の分解によってラジカル重合を行わせ硬化をスム ースに遂行し、3次元立体網目構造を取らせる設計とな っている。

【0044】熱にて急速硬化するアクリル樹脂液は、前記した光で急速硬化するアクリル樹脂液と同様であり、アクリルモノマー・アクリルオリゴマーを主体に共重合性二重結合を有する樹脂液と熱にてラジカルを発生する熱ラジカル発生剤の2成分からなるものである。熱ラジカル発生剤は前記熱にて急速硬化するボリエステル樹脂の説明にて記載したものである。

【0045】熱にて急速硬化するウレタン樹脂液は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の2成分からなるものである。ポリイソシアネート成分は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であり、ポリオール成分は1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能期であり、活性水素を持つ水酸基や、アミノ基や、チオール基と反応する。アミノ基及びチオール基は瞬間的に反応するために、反応性に乏しいイソシアネート成分や、反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定して適応されるが、反応があまりに早いために、その組み合わせは限定されている。

【0046】ポリイソシアネート成分としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートがある。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートとジフエニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは、製造時の化学反応上、各種異性体の混合

物として得られ、工業的には、2.4-体と2,6-体 の混合比によりTDI-100(2,4-TDI 10 0%) TDI-80 (2, 4-TDI 80% 2, 6-TDI 201%)、及びTDI-65(2,4-TDI 65%2, 6-TDI 35%) が市販されて いる。ジフエニルメタンジイソシアネートも、製造時の 化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的 には、純MDIとポリメリックMDIがある。純MDI とは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体であ る。純MDIは蒸留にて単離され、釜残としてポリメリ ックMDIが残る。ポリメリックMDIは製造条件によ って多核体数が異なるために、各種のポリメリックMD Iが各メーカーより市販されている。また、ナフタリン 核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシア ネートやトリジンジイソシアネートが挙げられる。脂肪 族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソ シアネート、イソホロンジイソシアネートキシリレンジ イソシアネート、リジンジイソシアネートが挙げられ る。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジ イソシアネートを水添した水添キシリレンジイソシアネ ートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

【0047】ポリイソシアネートは反応性に富み、特に 揮発性のあるポリイソシアネートは毒性が強いため、色 々な変成を施して使用される。ウレタン変性、二量化、三量化、ポリカルビジイミド化、ウレア変性、プレポリ マー化、ブロック化などがある。これらはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントさせて、末端にイソシアネート基を 残したものである。

【0048】ポリオール成分としては、低分子ポリオー ル、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリ エステルポリオール、アクリルポリオール、ブタジエン ポリオールがある。低分子ポリオールとしては、エチレ ングリコール・プロピレングリコール・1-4ブタンジ オール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタ エリスリトールなどが挙げられる。ポリエーテルポリオ ールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキサ イドやプロピレンオキサイドを付加した各種分子量のポ リエーテルポリオールが市販されている。エチレンオキ サイド単独付加、プロピレンオキサイド単独付加、混合 付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸 基は1級・2級となる。これによって末端水酸基の反応 性が異なり、さらに前記付加鎖がエチレンオキサイド又 はプロピレンオキサイドによって親水性が異なることか ら、各種各様のポリエーテルポリオールが市販されてい る。

【0049】アミンポリオールは、アンモニア・エチレンジアミン等の低分子アミンにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させたものである。これによって分子内に3級窒素を含有することになり、イソシア

ネートの反応性を促進させる効果を保有したポリオールとなる。急速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。

【0050】ポリエステルポリオールは、二塩基酸と低分子ジオールをエステル化にて分子末端を水酸基としたものである。二塩基酸と低分子ジオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリオールの少量使用などにて多種多様なポリエステルポリオールとなる。また、εーカプロラクタムの開環重合にて得られるラクトンポリエステルポリオールもある。これらにアルキレンオキサイドを付加することによって、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖を持ったものもあり、非常に多様性があるものである。

【0051】アクリルポリオールは、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類が選択され、分子量が調整された各種のアクリルポリオールが市販されている。造膜するレベルまで重合度を上げ、高分子化し、有機溶剤に溶解せしめた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートによって、わずかな架橋を行うことで耐候性に優れた塗料となる。ブタジエンポリオールは、末端に水酸基を含有するブタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールである。

【0052】ポリオール成分とポリイソシアネート成分のウレタン化反応を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクチル酸亜鉛・オクチル酸鉛やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、等が挙げられる。アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、NN-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。

【0053】ポリイソシアネート成分とポリオール成分との配合量は、NCO基数とOH基数を計算し、通常NCO基数とOH基数の比率(NCO/OH)が1.0近辺に成るように設計される。(NCO/OH)=1.0とは、イソシアネート基と水酸基の数が同数であり、きちっと反応が終了する設計であり、つまり最高の強度を発現する領域である。本発明ではポリイソシアネート成分の平均官能基数を3.0以上よりではポリオール成分の平均官能基数を3.0以上と多官能とすることにて(NCO/OH)は0.7-1.0に設定されている。好ましくは0.75-0.85である。これによって、ポリイソシアネート成分の単位当たりの使用量を減じることができるので、焼失模型とした場合高温時、軟化・溶融・分解・燃焼が起こりやすい特徴が発現する。

【0054】熱にて急速硬化するエポキシ樹脂液は、エポキシ化合物成分とエポキシ硬化剤成分の2液からなる

ものである。尚、このエポキシ化合物成分とは、上述された光にて急速硬化するエポキシ基を含有する化合物と同じである。

【0055】エポキシ硬化剤は、エポキシ基とスムース に硬化するポリアミン類、ポリアミンアミド類、液状ポ リメルカプタン類である。ポリアミン類としては、脂肪 族ポリアミン、脂環族ポリアミンが挙げられる。これら のアミン類中、低分子アミンはかぶれを起こしやすいの で、いろいろな変性体として使用されている。一方、芳 香族ポリアミンは反応が遅いので適応が難しい。脂肪族 ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレント リアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレント リアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、ヘキサメチ レンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポ リエーテルジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、 キシレンジアミン等が挙げられる。脂環族ポリアミンと しては、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス [4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル]メタン、N - アミノエチルピペラジン、スピロエーテル構造を持つ ジアミン等が挙げられる。

【0056】これらポリアミンの変性体としては、2官能エポキシと過剰のポリアミンを半びさせたアミンアダクト、ポリアミンにエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドを付加したアダクト、ポリアミンとアクリロニトリルにてシアノエチル化された付加物等が挙げられる。また、ポリアミドとしては、ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミンをアミド化し更に分子内脱水を起こさしめてイミダゾリン環を生成せしめて低粘度化したものが市販されている。これらは一種のアミンオリゴマーと言えるものである。

【0057】これらのポリアミン類やポリアミド類は室 温近辺でゆっくりとエポキシ化合物と反応するが、10 ℃以下になると極端に反応が遅くなる。8℃を下回ると 殆ど反応が進行しない。そこで反応促進剤として3級ア ミンとフエノール誘導体が添加され、反応が促進され る。また、エポキシ成分にアクリルモノマーを少量添加 しておき、硬化剤成分と混合された時アクリルモノマー と硬化剤であるアミン類の付加反応は低温で起こり、そ の発熱を利用してエポキシ化合物とアミン類の反応を促 進させる方法も有効である。急速硬化する硬化剤はやは り液状ポリメルカプタンである。これも3級アミンを硬 化促進剤として添加しておく事が必要である。液状ポリ メルカプタン類はメルカプタンの悪臭がつきまとうた め、ポリアミン類やポリアミド類との併用が好ましい。 【0058】このように、急速硬化する反応硬化性樹脂 (B)は、光で硬化するアクリル樹脂·エポキシ樹脂、 熱で硬化するポリエステル樹脂・アクリル樹脂・ウレタ ン樹脂・エポキシ樹脂であり、急速硬化、スムースな流 動性及び程良い硬度を持たせるために、各成分の調整・ 硬化触媒の添加・安定剤の添加・消泡剤の添加・反応性

希釈剤の添加・染料顔料の添加による着色・可燃性フィラーの添加等が成されるものである。場合によっては有機溶剤にて希釈されても良い。

【0059】この反応硬化性樹脂(B)は下記する化学 - (CH<sub>2</sub>CHO)n-

> | R

【0061】このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、反応硬化性樹脂(B)は、ポリエーテル鎖を5-35%含有することが望ましい。

【0062】可燃性フイラーとしては、中空バルーン又は及び炭素粉を1-10%含有せしめることが有効である。中空樹脂バルーンは、真比重0.15~0.50g/cc、粒径15~100μmの軽量微粒末であり、UCAR Phenolie Microballoon(ユニオンカーバイト社製)など、マツモトマイクロスフェアー(松本油脂製薬(株)製)によって市販されているものである。

【0063】こういった中空樹脂バルーンを含有せしめることは、樹脂模型に空気を埋め込むことになり、脱ロウ工程・焼成工程にて分解流出・燃焼を促進し、残留灰分が少なくなると言った効果が発現する。中空バルーンの含有量は1~10重量%であることが望ましい。10重量%以上になると、反応硬化性樹脂液(B)ががさつき、スムースな流動性が得られにくくなるからである。さらには、3~8重量%であることが望ましい。

【0064】炭素粉とはカーボン粉つまり炭の粉である。炭素粉を含有せしめることは、樹脂模型の一部を可燃性の炭としたことになり、高温時燃焼し易く、残留灰分が少なくなる。また、炭素粉は、1-10%含有されることが望ましい。炭素粉の含有量が10%以上となると、反応硬化性樹脂液(B)の粘性が増加し流動性がえられなくなるからである。さらには、1-3%であることが望ましい。

【0065】また、この発明は、樹脂液組成物によって成形された焼失模型によって、脱ロウ工程・焼成工程にてスムースに分解流出燃焼にて焼失し、多量の灰分が残留せず、ヘヤークラック・亀裂のない鋳型を製作できることを最大のポイントとした。そのために、常温液状の可塑剤(A)を配合し高温時流出し易くすることを目的とした。

【0066】従来の方法において、常温で液状の可塑剤(A)を高含有させると、可塑剤(A)が樹脂模型の表面へブリードし、ベタツキ・タックが発生するという問題点があり、この問題点を解消すると共にできるだけ可塑剤(A)を高含有させるには、可使時間5分以内にて急速硬化せしめ、可塑剤(A)が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にミクロ分散状態にて閉じこめられる状態と成すことが有効である。この様な

構造式にて示されるポリエーテル鎖を含有するものである。

【0060】 【化4】

R: Hor CHa

n : 1-50

相分離ミクロ分散構造は、蜂の巣状の硬化樹脂の中に可 塑剤(A)が有効に保持される構成である。言い換える と、蜂の巣状の硬化樹脂は強度物性に優れた構造であ り、可塑剤(A)を蜂の巣内にて大切に保存し、外部へ 放出しない構造であるといえる。したがって、可塑剤 (A) は硬化物表面ににじみ出し、タック発生を引き起 こすことはない。相分離ミクロ分散構造を取らない時 は、可塑剤(A)は硬化樹脂中に溶解することになり、 飽和状態以上になると可塑剤(A)は硬化物表面ににじ み出し、タックが出、にじみ出しが多いとベタツキが発 生し易くなるという不具合が生じる。このような相分離 ミクロ分散構造は電子顕微鏡にて確認されている。相分 離ミクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内で急 速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内 である。可使時間が5分以上になると、相分離ミクロ分 散が完結しにくくなり、また模型製作時脱型に1日以上 必要となり模型製作上迅速性が失われるからである。 【0067】反応硬化樹脂液(B)として存在する時点 では、可塑剤(A)は均一溶解状態が必要であり、反応 硬化する段階で硬化樹脂から相分離ミクロ分散が助成さ れ、反応硬化完結時点ではミクロ分散した可塑剤(A) を包含し表面へのブリードを妨げるものである。こう言

った微妙なバランスの上に組成が構成されるものであ る。つまり、可塑剤(A)と反応硬化性樹脂の親水性・ 疎水性のバランスをうまく調整された領域に設計される ものである。親水性セグメントとしては、アルキレンオ キサイド鎖(ポリエーテル鎖)が有効であり、疎水性セ グメントとしては炭化水素鎖が有効である。これらの親 水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モ ノマーの選択にて決定される。これらの親水性と疎水性 のバランスはある程度乖離させた設計が必要である。反 応硬化性樹脂液(B)にエチレンオキサイド鎖を多用す ると親水性が強くなるし、プロピレンオキサイド鎖にす るとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が弱まる。エチ レンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖を少なくす ると疎水性が強い反応硬化性樹脂液(B)となり、親水 性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。同様 に可塑剤(A)に含有されるエチレンオキサイド鎖やプ ロピレンオキサイド鎖の含有量を調整することにより、 可塑剤(A)の親水性と疎水性を有る範囲内で調整する ことができる。また可塑剤(A)のアルキレンオキサイ ド鎖以外の末端化学構造を変えることにより、疎水性の

強さを変化させることができる。例えば末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フエニルエーテルと変化するに従って疎水性が大きくなる。このように、可塑剤(A)の化学構造と使用量、反応硬化性樹脂液(B)の化学構造と使用量を変えて相分離ミクロ分散する領域範囲を設定するものである。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、モノマーの二重結合の光熱ラジカル重合・カチオン重合やエポキシ/アミンの付加重合・ポリオール/ポリイソシアネートの付加重合等の化学反応にて3次元網目構造を取る様に連結されるものである。

【0068】こう言ったバランスの下に設定される反応 硬化性樹脂液(B)における常温液状の可塑剤(A)の

- (CH<sub>2</sub>CHO) n-

R

【0071】このアルキレンオキサイド鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・溶融・燃焼し易いセグメントである。このセグメントが硬化樹脂の中にちりばめられているために、溶融・分解・流出・燃焼が程良く完結されるものである。このアルキレンオキサイド鎖は反応硬化性樹脂本体及び可塑剤(A)に埋め込まれるものであり、反応硬化性樹脂本体と可塑剤(A)から基本的に構成される反応性硬化樹脂液(B)中に5-30重量%含有することが望ましい。30重量%以上になると非常に柔らかい樹脂となり、模型としての形状保持が難しい硬さとなるからであり、5重量%以下になると、加温高温時の軟化・分解・溶融・燃焼が悪くなり焼失模型としての燃焼特性が損なわれることになるからである。さらには、10-25重量%であることが望ましい。

【0072】一方、硬化した樹脂が非常に硬い場合に は、加温加熱時に溶融分解流出燃焼が遅れ、樹脂の膨張 にて鋳型が割れて破損を引き起こす。よって、硬化した 樹脂模型全体が早く軟化し、樹脂の膨張応力が、湯口や 空気抜き口へ応力分散せしめることが必要である。この ためには、硬化物である焼失樹脂模型の80℃の硬度が ショアーD硬度で20-55が最適であることを見い出 した。より好ましくは30-50である。80℃の硬度 がショアーD硬度で55以上になると、硬化樹脂の膨張 応力緩和が悪く、湯口や空気抜き口へ応力分散ができず 一方的に膨張し、ついには鋳型をその膨張力で破損せし めることのなるからである。また、80℃の硬度がショ アーD硬度で20以下の場合、夏場温度での樹脂模型硬 度がショアーDで40以下となり、樹脂模型製作時の脱 型工程で硬度不足を引き起こし、無理な脱型応力にて樹 脂模型が変形することがあるからである。

【0073】このように、焼失模型用樹脂組成の設定に

含有量は10~40重量%であることが望ましい。40 重量%以上になると、相分離ミクロ分散適量以上となり 硬化物表面にブリード・タックが発生するからである。 また、10重量%以下になると、脱ロウ・焼成工程にて 樹脂模型の加熱分解流出が悪くなり、鋳型にヘヤークラック・亀裂発生を起こす原因となるからである。

【0069】一方、樹脂模型が脱ロウ工程・焼成工程の高温時、軟化・熱分解・流出・燃焼し易くするためには、下記化学構造式にて示されるアルキレンオキサイド鎖を樹脂骨格や可塑剤(A)分子内に埋め込むことが有効であることを見い出した。

【0070】 【化5】

R : H or CH<sub>3</sub>

n : 1-50

は、可塑剤(A)・樹脂の量と骨格・硬化の速さ・硬化物の硬さなどが相互に関与するものである。

[0074]

【実施例】まず、反応硬化性樹脂液(B)の第1の実施 例として、光で硬化するアクリル樹脂液(光硬化性アク リル樹脂液)の製造方法について記載する。3つ口コル ベンに、ジー2エチルヘキシル・アジペート:15.0 部、(ポリ)プロピレングリコール(mw=200)安 息香酸ジエステル: 2. 0重量部、2-ヒドロキシアク リレート:11.0重量部、メチルヒドロキノン:0. 01重量部及びTDI-80:16.4重量部を仕込 み、ヂブチルチンジラウレートを微量滴下し、50℃に て5時間攪拌混合する。次にトリメチロールプロパン・ プロピレンオキサイド付加物(mw=400):12. 6重量部を仕込み50℃にて12時間攪拌混合しウレタ ンアクリレートオリゴマーを作成する。次いで、ビスフ エノールAプロピレンオキサイド付加物4モル付加物の ジアクリレート:40.0重量部及び2-ジメトキシー 2-フエニルアセトフエノン:3.0重量部を仕込み均 一溶解せしめ、光硬化性アクリル樹脂液とする。

【0075】この第1の実施例に対する第1の比較例に係る光硬化性アクリル樹脂液は、3つ口コルベンにビスフエノールAジアクリレート:57.0重量部及びトリメロールプロパントリアクリレート:40.0重量部を仕込み、2ージメトキシー2ーフエニルアセトフエノン:3.0重量部を添加し、攪拌混合均一溶解させ、形成される。

【0076】上述した第1の実施例及び第1の比較例に 係る光硬化性アクリル樹脂液について下記する表1にま とめる。

[0077]

【表1】

反応硬化性樹脂被 (B) の射	実施例 1 -樹脂	比較例 1 -樹脂	
2-ヒドロキシェチルアクリ	11.0		
TDI-80		16.4	
トリメチロールプロパン・ン	クロピレン		
オキサイド付加物(mw	7 = 4 0 0 ) ★	12.6	
メチルヒドロキノン		0.01	
ジブチルチンジラウレート		1 満	
ピスフェノールAエチレンオ	キサイド		
4 モル付加物・ジアクリ	レート☆	40.0	
ジー2エチルヘキシル・アジ	ベート	15.0	
(ポリ) プロピレングリコ	·-ル (mw=20		,
0) 安息香酸ジェステル★		2.0	
2-ジメトキシー?-フェニ	ルアセトフエノン	3.0	3.0
ピスフエノールAジアクリレ	·- ト	-	57.0
トリメチロールプロパントリ	アクリレート		40.0
消泡剤		微量	微量
合計		1,00.1	100.1
樹脂含有量(%)		83.0	100.0
可塑剤(A)含有量(%)		31.9	0.0
	樹脂中	17.0	0.0
<b>アルキレンオキサイド</b>	可塑剤 (A) 中	4. 0	. 0.0
含有量(%)	樹脂液中	31.7	0.0

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0078】次に、反応硬化性樹脂液(B)の第2の実 施例として、光で硬化するエポキシ樹脂液(光硬化性エ ポキシ樹脂液)の製造方法について記載する。4つ口コ ルベンにポリオキシプロピレングルコールmw100 O:12. O重量部、(ポリ) エチレングリコール (m w200) 安息香酸ジエステル:6.0重量部及びジ2 ーエチルヘキシルアジペート:10.0重量部を仕込 み、真空下にて100℃・1時間脱水する。次いで、5 O℃以下に冷却しTDI-80を10.5重量部仕込 み、80℃にて10時間攪拌混合し、末端NCOのウレ タンプレポリマーを作成する。一方、3つ口コルベンに ビスフエノールAジグリシジルエーテル:42.0重量 部、ポプロピレングリコール(m400)ジグルシジル エーテル: 15. 2重量部及びエチレンジアミン: 1. 8重量部を仕込み、常温で5時間攪拌混合する。そし て、前もって作成したウレタンプレポリマー:36.5 重量部を強く攪拌しながら滴下し均一混合する。次に、 トリフエニルスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネ

ート: 2.5重量部及び消泡剤: 0.01重量部を添加し、均一混合溶解し、第2の実施例に係る光硬化性エポキシ樹脂液が得られる。

【0079】第2の比較例に係る光硬化性エポキシ樹脂液の製造方法において、3つ口コルベンにビスフエノールAジグリシジルエーテル:76重量部、(ポリ)プロピレングリコール(mw400)ジグルシジルエーテル:20重量部、及び(ポリ)プロピレングリコール(mw=1000):3.3重量部を仕込み、均一混合溶解させる。次いで、トリフエニルスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネートプロピレングリコールモノアクリレート:2.5重量部を添加し、均一混合溶解させ、第2の比較例に係る光硬化性エポキシ樹脂液が得られる。

【0080】上述した第2の実施例及び第2の比較例に 係る光硬化性エポキシ樹脂液について下記する表2にま とめる。

[0081]

【表2】

反応硬化性樹脂液 (B) の	地	実施例2・	樹脂	比較例2-樹脂
ピスフエノールAジグリシ	42.0	)	76.0	
エチレンジアミン		1.8	3	
(ポリ)プロピレングリコー	-n			
(mw=1000) #	:	12.0	)	3.3
TDI-80		10.5	,	
(ポリ) プロピレングリコ・	·) \( (mw 4 0 0 )		ļ	
ジグルシジルエーテル	k	15.2	: [	16.2
ジ2-エチルヘキシルアジ	<b>&lt; ⊦</b>	40.0	,	
(ポリ) エチレングリコー/	v (mw?00)			
安息香酸ジエステル☆		10.0	1	
トリフエニルスルホニウム・	•			
ヘキサフルオロアンチョ	ミネート	6.0	) [	6.0
消泡剤		数量		微量
合計		100.1		100.1
樹脂含有量(%)		83.0		100.0
可塑剤含有量(%)	31.9	ļ	0.0	
	<b>神</b> 郎中	17.0		0.0
アルキレンオキサイド	可塑剤中	4.0		0.0
含有量(%)	樹脂液中	31.7		0.0

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0082】さらに、反応硬化性樹脂液(B)の第3の 実施例として、熱で硬化するポリエステル樹脂液(熱硬 化性ポリエステル樹脂液)の製造方法について記載す る。4つ口コルベンに、攪拌棒・温度計・窒素吹き込み 管・検水管付きクーラーを設置し、エチレングリコー ル:9.2重量部、プロピレングリコール:11.3重 量部、及びトリメチロールプロパン:0.3重量部を仕 込み、窒素吹き込み管より液中へゆっくりと窒素を吹き 込み系内を窒素置換する。液温80℃にて無水マレイン 酸:14.7重量部、無水フタル酸:22.1重量部を 仕込み、窒素を液中に吹き込みながらゆっくりと攪拌 し、酸無水物が液中に分散・溶解し発熱を確認する。徐 々に上昇し80-100℃にてハーフエテレル化反応を 促進させる。ついで、徐々に昇温し160℃で1時間、 180℃にて1時間加熱攪拌する。注意しながら更に昇 温し、窒素気流に乗って出てくる水をクーラーにて凝縮 検水管に捕捉する。200-210℃にて8時間、脱水 反応を進行させる。次いで210-220℃にて3時間 攪拌し検水管にほぼ所定量の凝縮水を捕捉する。徐々に 冷却し、80℃にて重合禁止剤としてハイドロキノン: 0.02重量部、ジ2-エチルヘキシルアジペート:1 1.5重量部、(ポリ)プロピレングリコール (mw= 200) 安息香酸ジエステル: 5.0重量部、及びジメ チルアニリン: 2.0重量部を添加し、均一混合溶解さ せる。次いで50℃にてスチレン:28.3重量部を徐 々に投入して撹拌し希釈しながら、均一混合溶解させる。一方、硬化触媒としてメチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを別途準備する。これによって、第2の実施例に係る熱硬化性ポリエステル樹脂液が得られる。

【0083】また、第3の比較例によるこの熱硬化性ポ リエステル樹脂液の製造方法について説明する。4つ口 コルベンに攪拌棒・温度計・窒素吹き込み管・検水管付 きクーラーを設置し、エチレングリコール:12.1重 量部、プロピレングリコール:14.8重量部を仕込 み、窒素吹き込み管より液中へゆっくりと窒素を吹き込 み系内を窒素置換する。液温80℃にて無水マレイン 酸:19.1重量部、無水フタル酸:28.9重量部を 仕込み、窒素を液中に吹き込みながらゆっくりと攪拌 し、酸無水物が液中に分散・溶解して発熱する。温度が 徐々に上昇し、80−100℃にてハーフエテレル化反 応を促進させる。さらに昇温し、160℃で1時間、1 80℃にて1時間加熱攪拌する。注意しながら更に昇温 し、窒素気流に乗って出てくる水をクーラーにて凝縮検 水管に捕捉する。200-210℃にて8時間、脱水反 応を進行させる。次いで210-220℃にて3時間攪 拌し検水管にほぼ所定量の凝縮水を捕捉する。徐々に冷 却し、50-60℃にて重合禁止剤としてハイドロキノ ンを0.02重量部添加し、次いでスチレン:29.1 重量部を徐々に投入し攪拌し希釈しながら、均一混合す

る。最後にジメチルアニリン: 2. 0重量部を投入し均一溶解混合する。一方、硬化触媒としてメチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを別途準備する。これによって、第3の比較例に係る熱硬化性ポリエステル樹脂液が得られる。

【0084】上述した第3の実施例及び第3の比較例に 係る熱硬化性ポリエステル樹脂液について下記する表3 にまとめる。

[0085]

【表3】

熱硬化性ポリエステル樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表3

新味10世4リエスデル初始故の夫/	SPIRE PORPIECO	ax 3
	実施例3-樹脂	比較例3-樹脂
エチレングルコール☆	9. 2	12.1
プロピレングリコール★	11.3	14.8
トリメトロールプロパン	0.3	_
無水マレイン酸	14.7	19.1
紙水フタル酸	22.1	28.9
脱水	-5.4	-7.0
ハイドロキノン	0.02	0.02
スチレン	28.3	29.1
ジ2 – エチルヘキシルアジベート	11.5	_
(ポリ) プロピレングリコール		
(mw=200) 安息香酸ジエステル★	5.0	-
ジメチルアニリン	2.0	2.0
メチルエチルケトンパーオキサイド	1.0	1.0
合計	100.02	100.02
樹脂含有量	83,5%	100.0%
可塑剤含有量	16.5%	0.0%
樹脂中のアルキレンオキサイド鎖含有量	23.5%	ત્ર 6.0%
可昭剤中のアルキレンオキサイド鎖含有量	13.6%	0.0%
樹脂液中のアルキレンオキサイド鎮合有量	21.9%	26.0%

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0086】さらに、反応硬化性樹脂液(B)の第4の 実施例として、熱で硬化するアクリル樹脂液(熱硬化性 アクリル樹脂液)の製造方法について記載する。3つ口 コルベンに、2-ヒドロキシエチルアクリレート:1 1.0重量部、メチルヒドロキノン:0.01重量部、 及びTDI-80:16.4重量部を仕込み、ジメチル チンジラウレートを注射器より微量滴下し、50℃にて 12時間撹拌混合する。次いトリメチロールプロパン・ プロピレンオキサイド付加物 (mw=400):12. 6重量部を仕込み、ジメチルチンジラウレートを注射器 より微量滴下し、50℃にて8時間攪拌混合しウレタン アクリレートオリゴマーを作成する。冷却後、ビスフエ ノールA・プロピレンオキサイド4モル付加物のジアク リレート: 重量部及びジ2-エチルヘキシルアジペー ト:15.0重量部、及び(ポリ)プロピレングリコー ル (mw=200) 安息香酸ジエステル: 2.0重量部 を仕込み、均一混合溶解させる。一方、硬化触媒として

メチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを別途準備する。これによって、第4の実施例に係る熱硬化性アクリル樹脂液が得られる。

【0087】また、第4の比較例によるこの熱硬化性アクリル樹脂液の製造方法について説明する。3つ口コルベンにビスフエノールAジアクリレート:57.0重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート:40.0重量部を仕込み、常温度で撹拌均一混合する。一方、硬化触媒としてメチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを準備する。これによって、第4の比較例に係る熱硬化性アクリル樹脂液が得られる。

【0088】上述した第4の実施例及び第4の比較例に 係る熱硬化性アクリル樹脂液について下記する表4にま とめる。

[0089]

【表4】

	実施例4 - 樹脂	比較例4-樹脂
2-ヒドロキシエチルアクリレート☆	11.0	_
TDI-80	16.4	-
トリメチロールプロパン・プロピレンオキ		
サイド付加物 (mw=400) ★	12,6	_
メチルヒドロキノン	0.01	_
ジプチルチンジラウレート	1 液	-
ピスフエノールAエチレンオキサイド4モ	•	
ル付加物のジアクリレート★	40.0	-
ジー2エチルヘキシル・アジベート	15.0	-
(ポリ) プロピレングリコール (mw=		
200) 安息香酸ジェステル★	2.0	-
メデルエチルケトンパーオキサイド	3.0	3.0
ピスフエノールAジアクリレート	-	57.0
トリメチロールプロパントリアクリレート	-	40.0
合計	100.01	100.01
樹脂含有量	83.0%	100.0%
可塑剤含有量	17.0%	0.0%
樹脂中のアルキレンオキサイド含有量	31.9%	0.0%
可塑剤中のアルキレンオキサイド含有量	4.0%	0.0%
樹脂液中のアルキレンオキサイド含有量	31.7%	0.0%

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0090】さらに、反応硬化性樹脂液(B)の第5の 実施例として、熱で硬化するウレタン樹脂液(熱硬化性 ウレタン樹脂液)の製造方法について記載する。3つ口 コルベンに、クルードMDI (NCO=32%):34 重量部、可塑剤(A)としてジ2エチルヘキシルアジペ ート:14重量部を仕込み均一溶解後、ポリプロピレン グリコール (MW=400):2重量部を仕込み、均一 攪拌溶解後、徐々に昇温し80℃にて5時間攪拌しウレ タン化し末端NCOのウレタンプレポリマーとする。次 いで消泡剤: 0. 0重量部を仕込み均一混合溶解させ る。これをポリイソシアネート成分とする。次いで、4 つ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイ ド付加物 (MW300):5.0重量部及びトリメチロ ールプロパン・プロピレンオキサイド付加物 (MW=4 400:28重量部、可塑剤(A)としてジ2エチルへ キシルアジペート17重量部を仕込みキャピラリーより 窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃1時間脱 水した。50℃以下に徐冷し、消泡剤:0.01重量 部、ヒンダードフエノール系酸化防止剤:0.5重量部 を仕込み、70℃で1時間均一攪拌混合する。これにオ クチル酸亜鉛1%キシレン溶液を添加し可使時3分に調 整する。これをポリオール成分とする。このポリオール 成分と前記ポリイソシアネート成分の配合比は1:1

(重量比)とする。これによって、第5の実施例に係る 熱硬化性ウレタン樹脂液が得られる。

【0091】また、第5の比較例に係る熱硬化性ウレタン樹脂液の製造方法について説明する。4つ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物(MW=300):5重量部及びビスフエノール・プロピレンオキサイド付加物(MW=400):15重量部及びヒマシ油:30重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃で1時間脱水する。50℃以下に徐冷し、消泡剤:0.01重量部を添加し、1時間均一混合し、可使時間を5分に調整する。これをポリオール成分とする。次いで3つ口コルベンにクルードMDI(NCO=32%):47重量部、可塑剤(A)としてジ2エチルヘキシルアジペート:

3. 0重量部仕込み均一溶解し、消泡剤0. 01:

重量部を仕込み均一混合溶解させる。これをポリイソシアネート成分とする。これによって、第5の比較例に係る熱硬化性ウレタン樹脂液が得られる。

【0092】上述した第5の実施例及び第5の比較例に 係る熱硬化性ウレタン樹脂液について下記する表5にま とめる。

[0093]

【表5】

租 成	実施例5 -樹脂	比較例5-樹脂
エレンジアミン・プロピレンオキサイド		
付加物 (mw=300) 🛪	5.0	5.0
トリメチロールプロパン・プロピレンオキ		
サイド付加物 (mw=400) ★	28.0	_
DOA	16.5	-
酸化防止剤	0.5	-
消抱剤	0.01	0.01
ピスフェノールPO付加物 mw=400★	-	1 5
ひまし油	-	3 0
オシチル改亜的	若干	若千
小計	50.01	50.01
クルードMDI NCO=32%	3 4	4 7
ポリプロピレングリコール mw=200★	2	
DOA	14	3
<b>消</b> 沟翔	0.01	0.01
小計	50.01	50.01
승래	100.02	100.02
樹脂含有量	69.9%	97.0%
可塑剤含有量	31.0%	3.0%
樹脂中のアルキレンオキサイド鎖含有量	26.7%	4.2%
可塑剤中のアルキレンオキサイド傾含有量	0.0%	0.0%
樹脂液中のアルキレンオキサイド観含有量	18.4%	4.1%

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0094】さらに、反応硬化性樹脂液(B)の第6の 実施例として、熱で硬化するエポキシ樹脂液 (熱硬化性 エポキシ樹脂液)の製造方法について記載する。3つ口 コルベンに、ビスフエノールAジグルシジルエーテル: 47.6重量部及びポリプロピレングリコールジグリシ ジルエーテル (エポキシ当量=210)を仕込み攪拌均 一混合し、エチレンジアミン:1.0重量部を添加し3 時間攪拌する。次いでter-ブチルアクリレート: 2.2 重量部を添加し、90℃にて3時間攪拌する。25℃に 冷却し、IPDIを1.0重量部添加し強く攪拌混合す る。これに、消泡剤を: 0.01重量部添加し均一混合 する。これをエポキシ成分とする。次いで、3つ口コル ベンに、トリエチレンテトラミン:12.0重量部、ト リエチレンテトラミン・プロピレンオキサイド1モル付 加物:8.0重量部、ジ2-エキルシルアジペート: 6.0重量部、ポリエチレンポリオール (mw=20 0) 安息香酸ジエステル: 1.9重量部、ノニルフエノ ール: 4. 0重量部、トリエチレンジアミ: 1. 0重量 部、及び消泡剤: 0.01重量部を添加し、1時間均一 混合する。これを硬化剤成分とする。エポキシ成分と硬 化剤成分の配合比は2:1 (重量比)とする。これによ

って、第6の実施例に係る熱硬化性エポキシ樹脂液が得られる。

【0095】また、第6の比較例における熱硬化性エポ キシ樹脂液は、3つ口コルベンにビスフエノールAジグ リシジルエーテル(エポキシ当量=210):60.0 重量部、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテ ル(エポキシ当量=210):10重量部及び消泡剤: 0.01重量部を仕込み、常温度にて均一混合溶解させ て、エポキシ成分を形成し、次いで、3つ口コルベン に、トリエチレンテトラアミン: 10. O重量部、トリ エチレンテトラミン・プロピレンオキサイド1モル付加 物:15.9重量部、可塑剤(A)としてノニルフエノ ール:4.0重量部、トリエチレンジアミン:0.1重 量部、及び消泡剤: 0.01重量部を仕込み1時間均一 攪拌混合して硬化剤成分を形成し、前記エポキシ成分と 前記硬化剤成分の配合比を7:3として形成される。 【0096】上述した第6の実施例及び第6の比較例に 係る熱硬化性エポキシ樹脂液について下記する表6にま とめる。

【0097】 【表6】

	実施例 6 -樹脂	比較例 6 - 讲顧
ピスフエノールAシグリシジルエーテル		
(エポキシ当量=210)	47.6	6 0
ポリプロピレングリコールジグリシジル		
エーテル (エポキシ当量=210) 🖈	13.8	10
エチレンジアミン	1.0	-
ter-ブチルアクリレート	2.2	-
消泡剤	0.01	0.01
IPDI	1.0	
小計	G 5. 0 1	70.01
トリエチレンテトラアミン	12.0	1 0
トリエヂレンテトラミン・PO1モル付加物★	8.0	15.9
DOA	6.0	-
ポリエチレンポリオール (mw=200)★		
安息香酸ジエスレル★	1.9	-
ノニルフェノール	4.0	4.0
トリエチレンジアミン	0.1	0.1
消抱剤	0.01	0.01
小計	32.01	30.01
合計	97.02	100.02
樹脂含有量	88.2%	96.0%
可塑剂含有量	14.2%	4.0%
樹脂中のアルキレンオキサイド鎖含有量	7.0%	5.9%
<b>可塑剤中のアルキレンオキサイド鎖含有量</b>	14.1%	4.0%
樹脂液中のアルキレンオキサイド顧含有量	8.2%	5.6%

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0098】次に、本発明の反応硬化性樹脂液(B)を用いた樹脂模型の実施例について説明する。まず最初に、光で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の製造に係る第1及び第2の実施例について説明する。

【0099】樹脂模型の製造に係る第1の実施例において、光造形機の樹脂収容容器内に前記反応硬化性樹脂液(B)に関する第1の実施例に基づいて製造された光硬化性アクリル樹脂液を仕込み、樹脂収容容器内に設置した昇降自在支持ステージを樹脂液面から微少量降下させることにより、支持ステージ上に樹脂液を供給しその薄層を形成する。次いで、この薄層に対して、造形すめばれた光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層上に光硬化性アクリル樹脂液を供給して更に薄層を形成し、この薄層に対してコンピュータ制御された光を照射することにより、前記硬化樹脂層上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層を形成する。そして、コンピュータ制御にて光照射されるパターンを変化させながら、場合によ

っては変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されて、立体 3次元形状物として樹脂模型が造形される。

【0100】このようにして立体3次元状に造形された樹脂模型を収容容器の支持ステージより切り話して取り出す。樹脂模型の表面に残存する未反応の樹脂液を有機溶剤によって洗浄除去する。洗浄用有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどがある。その後、光照射にて更にポストキュアーを行い、完全硬化させる。硬化樹脂模型のサイドにはみ出したバリをカッターでそぎ落とし仕上げを行う。これによって表面に可塑剤(A)のブリードがなく且つタックのない正常な模型を得ることができる。尚、本樹脂液は光照射にて瞬間的に硬化することが確認された。また、硬化樹脂模型の硬度は25℃・ショアーD硬度で72、80℃でショアーD硬度で59であった。

【0101】次に、第2の実施例では、上述した樹脂模型製造の第1の実施例で作成した樹脂模型をマスターモ

デルとする。ゲート・注型口を決定し、マスターモデル にプラスチック棒のゲートを接合し、容器内に仮り留め し、離型剤処理を行う。透明RTVシリコン樹脂液(信 越化学工業(株) K E 1 6 0 6) と硬化剤樹脂液(信越 化学工業(株)CAT-RG)を20:1にて混合容器 に取り出し、攪拌機にて混合後、真空脱泡槽にいれ、真 空状態・脱気リーク状態を数回繰り返し樹脂液表面に浮 き上がった混合気泡を破泡させて脱泡する。次いで、マ スターモデル及びゲートを仮留めした容器に混合した透 明RTVシリコン樹脂液をゆっくりと流し込む。流し込 み時の気泡を完全に破泡させるために、再度真空槽に入 れ減圧状態にて10分保持し脱泡する。 真空槽より取り 出し1昼夜常温硬化させて、マスターモデルを包含した 透明RTVシリコンの硬化物が得られる。この透明シリ コンを、マスターモデルに記したパーティクルラインを 狙って、ナイフにて透明シリコン硬化物を2型に切断 し、マスターモデルを取り出す。ゲートの先端部位をカ ッターにて切断し注型口とする。一方空気抜き口を作成 するためにナイフにて透明シリコン型をVカットする。 こうして注型口と空気抜き口を上部に持つ透明シリコン 割り型を作成する。割り型を位置決めボスに沿って正し く合わせ、テープにてしっかりと固定し、注型口にプラ スチックロートを差し込み固定し、注型樹脂液の受け皿 とする。真空槽内にシリコン型と反応硬化性樹脂液

(B)にかかる第2の実施例で作成した光硬化性エボキシ樹脂液を入れた容器をセットし真空槽を減圧する。次いで真空槽内容器セットから真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させ、真空槽内の容器を回転させ、前記光硬化性エポキシ液を透明RTVシリコン型注型口に固定したプラしチックロートを通じて透明RTVシリコンの模型形状空間部位に流し込む。真空槽の真空を破り、注型終了した透明RTVシリコン型を紫外線全面照射装置

(湘南デザイン(株)製 Templess)内にセットし、紫外線の全面照射を開始する。紫外線全面照射5分後、紫外線照射をストップし、紫外線照射装置より透明RTVシリコン型を取りだし、注型口の光硬化性エポキシ樹脂液が硬化していることを確認し、次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、硬化樹脂模型の硬度は25℃でショアーDで73、80℃で硬度はショアーDで52であった。

【0102】上記樹脂模型に関する第1及び第2の実施例に対して、光で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の製造に係る第1及び第2の比較例について説明する。先ず、第1の比較例において、光造形機の樹脂収容容器内に、前記反応硬化性樹脂液(B)の第1の比較例に基づいて製造された光硬化性アクリル樹脂液を仕込み、樹脂収容容器内に設置した昇降自在支持ステージを樹脂液面から微少量降下させることにより、支持ステージ上に樹

脂液を供給しその薄層を形成する。次いで、この薄層に 対して、造形すべき樹脂模型の形状データに従ってコン ピュータ制御された光を照射することにより、固体状の 硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層上に反 応硬化性樹脂液(B)を供給して更に薄層を形成せし め、この薄層に対してコンピュータ制御された光を照射 することにより、前記硬化樹脂層上にこれと連続して一 体的に積層するよう新しい硬化樹脂層を形成する。そし て、コンピュータ制御にて光照射されるパターンを変化 させながら、また場合によっては変化させずに、この工 程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が 一体的に積層されて、立体3次元形状物として樹脂模型 が造形される。このようにして立体3次元状に造形され た樹脂模型を収容容器の支持ステージより切りはなし取 り出す。樹脂模型の表面に残存する未反応の樹脂液を有 機溶剤にて洗浄除去する。洗浄用有機溶剤としては、イ ソプロピルアルコール、エチルアルコール、アセトン、 酢酸エチル、メチルエチルケトンなどがある。その後、 光照射にて更にポストキュアーを行い、完全硬化させ る。硬化樹脂模型のサイドにはみ出したバリをカッター でそぎ落とし仕上げを行う。これにより、表面には可塑 剤(A)のブリードはなく且つタックのない正常な模型 が得られる。本樹脂液は光照射にて瞬間的に硬化し、硬 化樹脂模型の硬度は25℃・ショアーDで80、80℃ でショアーDで76であった。

【0103】次に、第2の比較例では、上述した樹脂模 型製造の第1の比較例で作成した樹脂模型をマスターモ デルとする。ゲート・注型口を決定し、マスターモデル にプラスチック棒のゲートを接合し、容器内に仮り留め し、離型剤処理を行う。透明RTVシリコン樹脂液(信 越化学工業(株)KE1606)と硬化剤樹脂液(信越 化学工業(株) CAT-RG)を20:1にて混合容器 に取り出し、撹拌機にて混合後、真空脱泡槽にいれ、真 空状態・脱気リーク状態を数回繰り返し樹脂液表面に浮 き上がった混合気泡を破泡させて脱泡する。次いで、マ スターモデル及びゲートを仮留めした容器に混合した透 明RTVシリコン樹脂液をゆっくりと流し込む。流し込 み時の気泡を完全に破泡させるために、再度真空槽に入 れ減圧状態にて10分保持し脱泡する。真空槽より取り 出し1昼夜常温硬化させて、マスターモデルを包含した 透明RTVシリコンの硬化物が得られる。この透明シリ コンを、マスターモデルに記したパーティクルラインを 狙って、ナイフにて透明シリコン硬化物を2型に切断 し、マスターモデルを取り出す。ゲートの先端部位をカ ッターにて切断し注型口とする。一方空気抜き口を作成 するためにナイフにて透明シリコン型をVカットする。 こうして注型口と空気抜き口を上部に持つ透明シリコン 割り型を作成する。割り型を位置決めボスに沿って正し く合わせ、テープにてしっかりと固定し、注型口にプラ スチックロートを差し込み固定し、注型樹脂液の受け皿

とする。真空槽内にシリコン型と反応硬化性樹脂液(B)にかかる第2の比較例で作成した光硬化性エボキシ樹脂液を入れた容器をセットし真空槽を減圧する。次いで真空槽内容器セットから真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させ、真空槽内の容器を回転させ、前記光硬化性エボキシ液を透明RTVシリコン型注型口に固定したプラしチックロートを通じて透明RTVシリコンの模型形状空間部位に流し込む。真空槽の真空を破り、注型終了した透明RTVシリコン型を紫外線全面照射装置(湘南デザイン(株)製 Templess)内にセットし、紫外線の全面照射を開始する。紫外線全面照射5

分後、紫外線照射をストップし、紫外線照射装置より透明RTVシリコン型を取りだし、注型口の光硬化性エポキシ樹脂液が硬化していることを確認し、次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、硬化樹脂模型の硬度は25℃でショアーDで80、80℃で硬度はショアーDで74であった。

【0104】 【表7】

光で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の実施例及び比較例まとめ 表ー?

		実施例 - 1	比較例 - 1	実施例 - 2	比較例 - 2
	比較較項目	模型	模型	模型	模型
使	実施例No	実施例-1	比較例 - 1	実施例ーク	比較例-2
用		樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
樹	硬化タイプ	1 液光硬化	1 液光硬化	1 被光硬化	1 液光硬化
脂	可使時間	_	_	-	-
	液温	30℃	20℃	20℃	20℃
作	型温	20℃	30℃	20℃	20°C
菜	脱型可能時間	_	-	<u>.</u>	_
性	後硬化条件	光照射	光照射	光照射	光照射
	成形工法	光造形	光造形	Temp L ess	femp L ess
	硬化物外觀	良好	良好	良好	良好
硬	タック	なし	なし	なし	なし
化	硬度/25℃	7 2	8 1	7 4	8 3
模	硬度/80℃	5 9	77	.6 0	7 8
型型	シャーン性	OK	OK	OK	OK
	リブ立ち性	OK.	ок	OK	OK
	割れ	なし	なし	なし	なし

【0105】尚、上記表7において、後硬化条件は、ポストキュアーと言われるものであり、硬化模型の内部まで完全硬化させるべく、数分光照射を付け足すものであり、タックは、硬化物表面の硬化不良によるベタツキとか、可塑剤(A)過剰による表面ブリードによるベタツキを判断するものであり、シャープ性は、形状に関するものであり、エッジがシャープに出ているかを目視判断するものであり、そして、リブ立ち性は、0.5m程度の細い突起形状が可能かを目視判断するものである。

【0106】次に、熱で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の製造に係る第3,第4,第5,第6,第7及び第8の実施例について順に説明する。

【0107】樹脂模型の製造に係る第3の実施例において、反応硬化性樹脂液(B)に係る第3の実施例基づいて製造された熱硬化性ポリエステル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量ポリエステル樹脂液成

分に添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へを注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、その後真空を破り常圧にもどす。ここで、常温にて30分放置硬化させ、注型口のポリエステル樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで70、80℃で硬度はショアーDで59であった。

【0108】樹脂模型の製造に係る第4の実施例において、反応硬化性樹脂液(B)に係る第4の実施例に基づいて製造された熱硬化性アクリル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡

混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へ熱硬化性アクリル樹脂液混合物を注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、次いで真空を破り常圧に戻す。ここで、常温にて60分放置硬化させ、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで73、80℃で硬度はショアーDで61であった。

【0109】樹脂模型の製造に係る第5の実施例におい て、反応硬化性樹脂液(B)に係る第5の実施例に基づ いて製造された熱硬化性ウレタン樹脂液のポリオール成 分を容器Aに取り出し、同ポリイソシアネート成分を容 器Bに取り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空 ポンプを動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてポ リイソシアネート成分をポリオール成分が入った容器A に流し込む。次いで、約30秒撹拌し、直ちに容器Aを 傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固 定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。 真空にて30秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻 す。ここで、常温にて30分放置後、注型口の樹脂液が 硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリ コン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシ リコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型 はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でシ ョアーDで66、80℃で硬度はシヨアーDで45であ った。

【0110】樹脂模型の製造に係る第6の実施例におい て、反応硬化性樹脂液(B)に係る第6の実施例に基づ いて製造された熱硬化性エポキシ樹脂液のエポキシ成分 を容器Aに取り出し、エポキシ硬化剤成分を容器Bに取 り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを 動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてエポキシ成 分の入った容器Aに流し込む。次いで、真空にて約60 秒攪拌し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透 明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよ りシリコン型へ流し込む。真空にて60秒脱泡後、真空 槽内の真空を破り常圧に戻す。真空槽よりシリコン型を 取り出し、50℃に設定した乾燥機に納め、2時間キュ アーする。ここで、注型口の樹脂液が硬化していること を確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定して いるテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて 内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化 しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで75、 80℃で硬度はショアーDで69であった。

【0111】樹脂模型の製造に係る第7の実施例において、樹脂模型の製造に係る第1の実施例に係る樹脂模型をマスターモデルとした。ゲート・注型口を決定し、マスターモデルにプラスチック棒のゲートとを接合し、容

器内に仮り留めし、離型剤処理を行う。透明RTVシリ コン樹脂液(信越化学工業(株)KE1606)と硬化 剤樹脂液(信越化学工業(株)CAT-RG)を20: 1にて混合容器に取り出し、攪拌機にて混合後真空脱泡 槽にいれ、真空状態・脱気リーク状態を数回繰り返し樹 脂液表面に浮き上がった混合気泡を破泡せしめ脱泡す る。次いで、マスターモデル及びゲートを仮留めした容 器に混合した透明RTVシリコン樹脂液をゆっくりと流 し込む。流し込み時の気泡を完全に破泡させるために、 再度真空槽に入れ減圧状態にて10分保持し脱泡する。 真空槽より取り出し1昼夜常温硬化させ、マスターモデ ルを包含した透明RTVシリコンの硬化物を得る。この 透明シリコンを、マスターモデルに記したパーテイクル ラインを狙って、ナイフにて透明シリコン硬化物を2型 に切断しマスターモデルを取り出した。ゲートの先端部 位をカッターにて切断し注型口とする。一方空気抜き口 を作成するためにナイフにて透明シリコン型をVカット する。こうして注型口と空気抜き口を上部に持つ透明シ リコン割り型を作成する。割り型を位置決めボスに沿っ て正しく合わせ、テープにてしっかりと固定し、注型口 にプラスチックロートを差し込み固定し、注型樹脂液の 受け皿とする。真空槽内にシリコン型をセットし、反応 硬化性樹脂液(B)に係る第2の実施例に基づいて製造 された光硬化性エポキシ樹脂液100重量部と中空バル ーン(マイクロスクエアー:松本油脂製薬(株)製)を 1重量部を入れた容器をセットし真空槽内で減圧とし真 空下にて混合する。次い真空槽外へ導かれた回転用ノブ を回転させ、真空槽内の容器を回転させて透明RTVシ リコン型注型口に固定したプラスチックロートを通じて 透明RTVシリコンの模型形状空間部位に樹脂液を流し 込む。真空槽の真空を破り、注型終了した透明RTVシ リコン型を紫外線全面照射装置(湘南デザイン(株)製 Templess) 内にセットし、紫外線の全面照射を 開始する。紫外線全面照射5分後紫外線照射をストップ し、紫外線照射装置より透明RTVシリコン型を取りだ す。ここで、注型口の光硬化性エポキシ樹脂液が硬化し ていることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型 を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン 型を開けて内部の模型を取り出した。この時、模型はし っかりと硬化しており、硬化樹脂模型の硬度は25℃で ショアーDで72、80℃で硬度はショアーDで51で

【0112】樹脂模型の製造に係る第8の実施例において、反応硬化性樹脂液(B)に係る第5の実施例に従って製造された熱硬化性ウレタン樹脂液のポリオール成分を50重量部及びカーボン粉を容器Aに仕込む。ポリイソシアネート成分:50重量部を容器Bに取り出し、真空槽内の混合機に容器A・容器Bをセットする。真空ポンプを動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてポリイソシアネート成分をポリオール成分が入った容器Aに

流し込む。次いで、約30秒損拌混合脱泡し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空にて30秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻し、常温にて30分放置する。ここで、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで65、80℃で硬度はシヨアーDで43であった。

【0113】上記実施例に対する第3の比較例において、反応硬化性樹脂液(B)の第3の比較例に基づいて製造された熱硬化性ポリエステル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量ポリエステル樹脂液成分に添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へを注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、その後真空を破り常圧にもどす。ここで、常温にて30分放置硬化させ、注型口のポリエステル樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで80、80℃で硬度はショアーDで75であった。

【0114】上記実施例に対する第4の比較例において、反応硬化性樹脂液(B)の第4の比較例に基づいて製造された熱硬化性アクリル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へ熱硬化性アクリル樹脂液混合物を注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、次いで真空を破り常圧に戻す。ここで、常温にて60分放置硬化させ、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り出す。これにより、1日後の硬度は25℃でショアーDで83、80℃での硬度はショアーDで78であった。

【0115】上記実施例に対する第5の比較例におい

て、反応硬化性樹脂液(B)の第5の比較例に基づいて 製造された熱硬化性ウレタン樹脂液のポリオール成分を 容器Aに取り出し、同ポリイソシアネート成分を容器B に取り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポン プを動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてポリイ ソシアネート成分をポリオール成分が入った容器Aに流 し込む。次いで、約30秒攪拌し、直ちに容器Aを傾け て、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定し たプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空 にて30秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻し、 常温にて30分放置する。ここで、注型口の樹脂液が硬 化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコ ン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリ コン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型は しっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショ アーDで72、80℃で硬度はショアーDで68であっ た。

【0116】上記実施例に対する第5の比較例におい て、反応硬化性樹脂液(B)の第6の比較例に基づいて 製造された熱硬化性エポキシ樹脂液のエポキシ成分を容 器Aに取り出し、エポキシ硬化剤成分を容器Bに取り出 し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動か し真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてエポキシ成分の 入った容器Aに流し込む。次いで、真空にて約60秒攪 拌し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シ リコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシ リコン型へ流し込む。真空にて60秒脱泡後、真空槽内 の真空を破り常圧に戻す。真空槽よりシリコン型を取り 出し、50℃に設定した乾燥機に納め、2時間キュアー する。ここで、注型口の樹脂液が硬化していることを確 認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定している テープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部 の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化して おり、1日後の硬度は25℃でショアーDで83、80 **℃で硬度はショアーDで79であった。** 

【0117】反応硬化性樹脂液(B)を用いた樹脂模型の第3乃至第6の実施例と第3乃至第6の比較例を組み合わせて一覧表にしたものを下記に示す。

[0118]

【表8】

熱で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の実施例及び比較例まとめ 表-8

		実施例-3	比較例-3	実施例-4	比較例-4
	比較較項目	模型	模型	模型	模型
使	実施例 No	実施例-3	比較例-3	実施例-4	比較例-4
用		樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
樹	硬化タイプ	2 液硬化	2被硬化	2被硬化	.2被硬化
脂	可使時間	3 分	3分	4分	4分
	被温	20°C	20℃	20℃	20°C
作	型温	20℃	2 0 ℃	20℃	20℃
業	脱型可能時間	30分	30分	60分	60分
性	後硬化条件	20℃1日	20℃1日	20℃1日	20℃1日
	成形工法	真空注型	真空往型	真空注型	真空注型
	硬化物外観	良好	良好	良好	良好
硬	タック	なし	なし	なし	なし
化	硬度/25℃	7 0	8 0	7 3	8 3
模	硬度/80℃	5 8	7 5	6 1	7 8
型	シャープ性	• ок	0 К	ОK	ок
	リプ立ち性	ОК	ок	OK	ок
	割れ	なし	なし	なし	なし

[0119]

【表9】

# 熱で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の実施例及び比較例まとめ 表-9

		実施例-5	比較例-5	実施例-6	比較例一6
	比較較項目	模型	模型	模型	模型
使	実施例 No	実施例-5	比較例-5	実施例-6	比較例-6
用		樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
樹	硬化タイプ	2 被硬化	2被硬化	2被硬化	2 被硬化
脂	可使時間	90秒	2分	5分	5分
	液温	20℃	20℃	40℃	40℃
作	型温	20℃	20℃	40℃	40℃
業	脱型可能時間	30分	60分	300分	300分
性	後硬化条件	20℃	20℃	50℃	50℃
		1.日	1日	3時間	3時間
	成形工法	真空往型	真空注型	真空注型	真空让型
	硬化物外觀	良好	良好	良好	良好
硬	タック	なし	なし	なし	なし
化	硬度/25℃	6 6	7 2	7 5	83
模	硬度/80℃	· 45	6 8	6 9	7 9
型	シャープ性	O K	o K	o K	O K
	リプ立ち性	ок	оқ	ОК	ОК
	割れ	なし	なし	なし	なし

[0121]

【表10】

添加フイラーを用いた樹脂模型の実施例と比較例

	双一	1	U
1	15-10	7.05	25

	<del></del>				
		実施例-7	比較例-1	実施例-8	比較例-5
	比較較項目	模型	模型	模型	模型
П	実施例No	実施例-1	比較例-1	実施例-5	比較例一ら
使		樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
用	添加フイラー	中空樹脂	_	カーポン紛	_
樹		パルーン			
脂	硬化タイプ	1被硬化	1被硬化	2被硬化	2 液硬化
	可使時間			90秒	90秒
	液温	20℃	20℃	20°C	20°C
<b>f</b> f	型温	20℃	20℃	20℃	20℃
業	脱型可能時間			30分	60分
性	後硬化条件	20℃	20℃	20℃	20℃
		1. 自	1日	1日	18
	成形工法	真空注型	真空注型	真空注型	真空注型
	硬化物外観	良好	良好	良好	良好
硬	タック	なし	なし	なし	なし
化	硬度/25℃	7 2	8 1	6 5	7 2
模	硬度/80℃	5 1	7 7	4 3	6 8
型	シャープ性	OK	ок	ок	ОК
	リプ立ち性	O K	ОК	ок	ОК
	割れ	なし	なし	なし	なし

【0122】以下、本発明の反応硬化性樹脂液(B)を 用いた樹脂模型による精密鋳造工程条件及び鋳造実施 例、比較例を記載する。

【0123】模型製作以後の、精密鋳造工程は以下の通 りである。

【0124】1. 模型準備:樹脂模型にロストワックか らなる湯口を接合する。

【0125】2. コーテイング:ジルコニアゾル・電融 ジルコニアから成るスラリーに浸漬し、スタッコ粒とし て電融ジルコニアを振りかけ3時間乾燥し初層とする。 次いで、コロイダルシリカ・ムライトから成るスラリー に浸漬し、スタッコ粒として溶融シリカを振りかけ2時 間乾燥する。この操作を10回繰り返しコーテイングを 終了する。

【0126】3. 脱ロウ: コーテイングした樹脂模型の 湯口へドライヤーにて熱風をあて、約1時間加熱する。 ロストワックス部位を脱口ウすると共に樹脂模型の加熱 分解・液化流失を促す。

【0127】4.1次焼成:脱口ウ後、ガス炉に設置し 徐々に昇温、200℃にて30分キープし樹脂模型の加 熱分解・燃焼を促す。更に徐々に昇温し550℃にて6 0分キープし樹脂模型の燃焼焼失を行う。 更に徐々に昇 温し1100℃にて樹脂模型の完全燃焼・鋳型の強化を 行う。

【0128】5.2次焼成:鋳型内部の灰分を除去後、 電気炉に設置し850℃にて1時間焼成し、鋳型の付着 水分を除去する。

【0129】6. 金属溶解: 真空溶解鋳造炉の溶解炉に てTi-6・4合金をアルゴンガス気流下に溶解する。 熔解温度は1700℃である。

【0130】7. 鋳込み: Ti合金溶解後直ちに鋳込み を行う。鋳込み後炉内にて徐冷する。

【0131】8. 型ばらし: ハンマーにて鋳型をばらし て鋳物を取り出し、湯道を切断後ショットブラスト、サ ンドプラストにて付着残留耐火物を除去する。

【0132】目視検査:目視にて、鋳物の外観形状・表 面のボイド発生・エッジのシャープさ・肉薄部位リブ立 ち等をチエックする。

【0133】鋳造の第1の実施例において、前記樹脂模 型製造の第1の実施例に基づいて製造された樹脂模型を 用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型 の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0134】鋳造の第2の実施例において、前記樹脂模 型製造の第2の実施例に基づいて製造された樹脂模型を

用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型 の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0135】鋳造の第3の実施例において、前記樹脂模型製造の第3の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0136】鋳造の第4の実施例において、前記樹脂模型製造の第4の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0137】鋳造の第5の実施例において、前記樹脂模型製造の第5の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0138】鋳造の第6の実施例において、前記樹脂模型製造の第6の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0139】鋳造の第7の実施例において、前記樹脂模型製造の第7の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0140】鋳造の第8の実施例において、前記樹脂模型製造の第8の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【 0 1 4 1 】 鋳造の第1の比較例において、前記樹脂模型製造の第1の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。 鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0142】鋳造の第2の比較例において、前記樹脂模型製造の第2の比較例に基づいて製造された樹脂模型を

用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型 の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0143】鋳造の第3の比較例において、前記樹脂模型製造の第3の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0144】鋳造の第4の比較例において、前記樹脂模型製造の第4の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0145】鋳造の第5の比較例において、前記樹脂模型製造の第5の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0146】鋳造の第6の比較例において、前記樹脂模型製造の第6の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0147】鋳造の第7の比較例において、前記樹脂模型製造の第7の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0148】鋳造の第8の比較例において、前記樹脂模型製造の第8の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0149】反応硬化性樹脂液(B)を用いた樹脂模型による精密鋳造の実施例と比較例を表11~14にまとめ以下に記載する。

[0150]

【表11】

樹脂模型を用いた精密鋳造の突施例と比較例

表-11

鋳造実施例比較例N o		実施例—1	比较例—1	実施例-2	比較例 -2
		鋳 造	劵 造	鋳造	<b>纳</b> 造
模型実施例比較例No		実施例-1	比较例-1	実施例-2	比較例-2
		模型	模型	模型	模型
銵	鋳型クラック発生	ок	多発	ОК	多発
型	鋳型割れ発生	ОК	発生	ок	発生
鉄	銵物外観形状	OK	変形	O K	変形
	鋳物表面のポイド	ок	ок	ок	ок
物	鋳物肉蒋部位の欠損	ОК	OK	ОК	OK

[0151]

【表12】

樹脂模型を用いた精密鎖造の実施例と比較例

表-12

鏡造実施例比較例N o		奥施例—3	比較例一3	実施例-4	比較例—4
		贷 造	鋳造	鏡 造	鏡 造
模型実施例比較例No		<b>実施例 - 3</b>	比較例-3	実施例 -4	比較例-4
•		模型	模型	模型	模型
銵	鋳型クラック発生	ОК	発生	ок	少々
型	鏡型割れ発生	OK	発生	ОК	ОК
銵	鋳物外観形状	ОК	変形	ок	やや変形
	鋳物表面のポイド	ОК	ОК	OK	ОК
物	鋳物肉薄部位の欠損	ОК	ОК	OK	ОК

[0152]

### 【表13】

#### 樹脂模型を用いた精密鏡造の実施例と比較例

表-13

		実施例-5	比較例 -5	炎施例-6	比較例一6
		数強	<b>鋳</b> 造	贫 造	鉄造
模型実施例比較例No		実施例-5	比較例-5	実施例一6	比較例-6
		模型	模型	模型	模型
銵	鋳型クラック発生	ОК	少々	ок	発生
型	<b>勢型割れ発生</b>	ОК	ок	ок	発生
銵	銵物外観形状	ок	やや変形	ок	変形
	鋳物表面のポイド	OK	OK	ОК	ОК
物	鋳物肉薄部位の欠損	ОК	OK	ок	ок

[0153]

#### 【表14】

#### 樹脂模型を用いた精密鋳造の実施例と比較例

表-14

		実施例—7	比較例—1	実施例-8	比較例—5
		鉄 造	劵 造	<b>鋳</b> 造	鉄 造
模型実施例比較例N o		<b>奥施例 - 7</b>	比較例-1	実施例 -8	比較例-5
		模型	模型	模型	模型
銵	鏡型クラック発生	OK	多発	ок	少々
型	鋳型割れ発生	ОК	発生	OK	OK
銵	銵物外観形状	ок	変形	ок	やや変形
	鋳物表面のポイド	ок	ок	OK	OK
物	鋳物肉薄部位の欠損	OK	ОК	OK	ОК

[0154]

【発明の効果】ロストワックス法による精密鋳造において、焼失模型となるロウ模型は肉厚1mm以下の部位を有する場合、製作が困難である。これに対して、本発明の樹脂模型では肉厚0.5mmの模型を簡単に製作することができる。つまり、本発明によって極肉薄精密鋳造部品が生産可能となり、カメラ・時計・ひげ剃り・携帯電話などの精密鋳造部品幅広く適応されると言った大きな効果が発現される。

【0155】尚、1mm程度の肉厚を有するロウ模型の場合、その取り扱いには細心の注意を払わなければならず、肉薄部位が破損し易く曲がり・折れやすい等の問題点生じるのに対して、本発明の樹脂模型は、ロウ模型よりも強度・弾力性は遙かに優れており、特に、生産数量が1,000個、10,000個と数が増加すると、ろ

う模型では、細心の注意を払っても非常に困難な作業となるが、本発明の樹脂模型にすることによって、精密鋳造業者にとっては模型の取り扱いが非常に楽になると言った効果がある。

【0156】また、ロウ模型はシャープエッジを出しにくいが、本発明の樹脂模型では綺麗なシャープエッジを出すことができる。このように、樹脂模型とすることにより、模型の形状に多様性が出るため、複雑形状な薄物には絶対的な優位性があるものである。

【0157】さらに、ロウ模型は、真夏の温度では形状が崩れる危険性が高いため、恒温室に保存される必要があるが、樹脂模型の場合、真夏の温度でも形状保持には十分な硬度を有するので、恒温室で保存せねばならないほどの厳しい管理は必要がないと言った効果もある。

### フロントページの続き

(72) 発明者 松村 実

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72)発明者 阿部 実

·神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72)発明者 鈴木 英和

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72)発明者 田中 誠幸

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72)発明者 藤井 正人

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72) 発明者 鎌田 和樹

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72) 発明者 斎藤 昭雄

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

(72)発明者 菊地原 正人

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

湘南デザイン株式会社内

Fターム(参考) 4E093 GA07 GA09 GD01 GD03

4J027 AB02 AB06 AB07 AB08 AB14

AB15 AB16 AB17 AB19 AB24

ACO2 ACO3 ACO4 ACO6 ACO8

AG04 AG09 AG10 AG23 AG27

AG33 BA05 CA10 CA24 CB10

CC02 CC04 CC05 CD01 CD08

4J036 AA01 AD08 AE07 CD09 CD12

DA02 DA04 GA03 GA22 HA02

JA01 JA15 KA01